(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum Internationales Büro



- 1 COLIN CONTROL II GIORI DI COLIN CO

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum 2. Oktober 2003 (02.10.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer WO 03/080707 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: 69/28, 69/36

. . .

Karl-Heinz [DE/DE]; Ludwig-Jahn-Strasse 3, 07422 Bad Blankenburg (DE).

- 69/28, 69/36
 (21) Internationales Aktenzeichen:
- PCT/EP03/03091

C08G 69/04.

(22) Internationales Anmeldedatum:

25. März 2003 (25.03.2003)

(25) Einreichungssprache:

Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache:

Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:

102 13 263.1

25. März 2002 (25.03.2002) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): POLYMER ENGINEERING GMBH [DE/DE]; Breitscheidstrasse 148, 07407 Rudolstadt (DE).

- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder

(nur für

US): WILTZER,

(74) Anwälte: FELDKAMP, Rainer usw.; Garmischer Strasse 4, 80339 München (DE).

- (81) Bestimmungsstaaten (national): CN, IN, RU, US.
- (84) Bestimmungsstaaten (regional): europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).

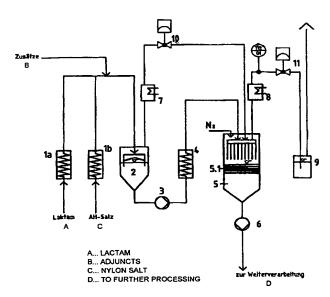
Veröffentlicht:

mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: METHOD AND DEVICE FOR THE CONTINUOUS PRODUCTION OF POLYAMIDE 6,6 AND COPOLYAMIDES THEREOF

(54) Bezeichnung: VERFAHREN UND VORRICHTUNG ZUR KONTINUIERLICHEN HERSTELLUNG VON POLYAMID 6,6 UND DESSEN COPOLYAMIDE



(57) Abstract: A method and device for the continuous production of copolyamide and polyamide, the starting materials for which comprise hexamethylenediamine adipate (nylon salt), water and, in the case of copolyamide, additionally lactam, comprise a first method step (2) which is carried out under pressure at a temperature between 180 and 280 °C. After the pass through the first method step, the prepolymer is subjected to a second method step (5), from which the evaporated water is removed or driven off by inert gas. The water evaporated off in the first method step (2) with the reaction components contained therein is fed to the at least one further method step (5) and the water is only driven off in said method step or subsequent method steps.

WO 03/080707



⁽⁵⁷⁾ Zusammenfassung: Ein Verfahren und eine Vorrichtung zur kontinuierlichen Herstellung von Copolyamid und Polyamid, dessen Ausgangsmaterial aus adipinsaurem Hexamethylendiamin (AH-Salz) und Wasser sowie in Fall von Copolyamid zusätzlich aus Laktam besteht, umfasst eine ersten Verfahrensstufe (2), die unter Druck bei Temperaturen zwischen 180 und 280 °C durchgeführt wird, wobei nach dem Durchlauf der ersten Verfahrensstufe das Vorpolymerisat zumindest einer weiteren Verfahrensstufe (5) zugeführt wird, aus der das verdampfte Wasser entfernt und/oder mit Inertgas ausgetrieben wird. Das in der ersten Verfahrensstufe (2)verdampfende Wasser mit darin enthaltenden Reaktionsbestandteilen wird in die zumindest eine weitere Verfahrensstufe (5) eingeleitet, und das Austreiben des Wassers erfolgt lediglich in der oder den weiteren Verfahrensstufen.

VERFAHREN UND VORRICHTUNG ZUR KONTINUIERLICHEN HERSTELLUNG VON POLYAMID 6,6 UND DESSEN COPOLYAMIDE

Die Erfindung betrifft ein Verfahren und eine Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens zur kontinuierlichen Herstellung von Copolyamid oder Polyamid der im Oberbegriff des Anspruchs 1 bzw. 6 genannten Art.

Für die Polymerisation von adipinsaurem Hexamethylendiamin (AH-Salz) oder Adipinsäure und Hexamethylendiamin wird bekannterweise als Ausgangsprodukt eine wässrige AH-Salzlösung, die in einem Druckreaktor auf eine Temperatur im Bereich von 220 − 280° C erwärmt wird, eingesetzt, mit dem Ziel, ein AH-Vorkondensat herzustellen, bei welchem die NH₂-Gruppen des Hexamethylendiamins mit den COOH-Gruppen der Adipinsäure reagiert haben.

Es ist bekannt, dass die wässrige adipinsaure Hexamethylendiaminlösung unter einem 15 Druck, der kleiner als der aus der Lösung entstehende Dampfdruck ist, bei gleichzeitiger Verdampfung des Wassers erwärmt wird und das am leichtesten flüchtige, ausgetriebene Hexamethylendiamin in einer Kolonne zurückgehalten und dem Polymerisationsprozess wieder zugeführt wird (US-PS 2 689 839; US-PS 3 960 820). Bei der Entspannung eines solchen Vorkondensats kann Hexamethylendiamin in 20 viskositätsabsenkenden Ausgleich des Zum entweichen. geringem Umfang Säureüberschusses wird Hexamethylendiamin im Überschuß zugesetzt (US 3 193 535; DE 2 417 003). Eine Entwässerung und Nachkondensation der Polyamidschmelze wird nach bekannten Verfahren vorgenommen.

25

30

Aus der DE-A1 196 21 088 ist es weiterhin bekannt, durch eine geschlossene Fahrweise der ersten Verfahrensstufe in einem Polymerisationsreaktor unter dem vollen, sich bei entsprechender Reaktionstemperatur einstellenden Druck, die vollständige Umsetzung der NH₂-Gruppen des Hexamethylendiamins und der COOH-Gruppen der Adipinsäure zu erreichen. Hierbei muß jedoch in dem Polymerisationsreaktor ein Teil des verdampfenden Wassers bei hohem Druck und hoher Temperatur abgetrennt werden, was einen hohen Energieaufwand erfordert, ohne dass Diaminverluste vollständig vermieden werden können.

15

20

30

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren bzw. eine Vorrichtung der eingangs genannten Art zu schaffen, bei dem bzw. bei der die Abtrennung des Wassers bei niedrigeren Temperaturen und Drücken und unter verringerten Diaminverlusten erfolgen kann.

Diese Aufgabe wird durch die im Patentanspruch 1 bzw. 6 angegebenen Merkmale gelöst.

10 Vorteilhafte Ausgestaltungen und Weiterbildungen der Erfindung ergeben sich aus den jeweiligen Unteransprüchen.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren bzw. der Vorrichtung wird das in der ersten Verfahrensstufe verdampfende Wasser mit darin enthaltenden Reaktionsbestandteilen in die zumindest eine weitere Verfahrensstufe eingeleitet, und das Austreiben des Wassers erfolgt lediglich in der oder den weiteren Verfahrensstufen.

Auf diese Weise kann die Abtrennung des Wassers bei niedrigeren Temperaturen und Drücken und unter verringerten Diaminverlusten erfolgen.

Das in der ersten Verfahrensstufe verdampfende Wasser mit darin enthaltenen Reaktionsbestandteilen wird vorzugsweise über ein Rektifizierverfahren, in die zumindest eine weitere Verfahrensstufe eingeleitet.

25 Eine bevorzugte technische Lösung für das Rektifizierverfahren ist eine Rückflusskolonne.

Von größter Bedeutung beim Einsatz von Rektifizierverfahren im Gesamtverfahren ist der Einsatz von Rückflusskolonnen für die Verfahrensstufen, aus denen Wasser an die Umgebung abgeführt wird. Es wird dadurch der Verlust von reaktivwirkenden Bestandteilen soweit minimiert, dass keine merkliche Beeinflussung der Endviskosität des Polyamids auftritt.

10

20

30

Vorzugsweise wird bei dem erfindungsgemäßen Verfahren ein AH-Salzanteil von bis zu 30% bzw. von 80 bis 100% eingesetzt.

Das Austreiben des Wassers in der Rückflusskolonne kann bei einer Temperatur von unter 120°C erfolgen, wobei in der Rückflusskolonne abgetrennte Caprolactam- und Diaminanteile in die zumindest eine weitere Verfahrensstufe zurückgeleitet werden.

Die erfindungsgemäße Vorrichtung weist einen ersten Druckreaktor auf, dem ein Wärmetauscher vorgeschaltet ist und dem über einen Schmelzetrockner mindestens ein Nachkondensationsreaktor nachgeschaltet ist, wobei der Gasraum des Druckreaktors unter Druckregelung mit dem Gasraum des Nachkondensators verbunden ist, und Wasser aus dem Gasraum des Nachkondensators über eine Rückflusskolonne und eine Abtauchung ausgetrieben wird.

15 Die in der Rückflusskolonne abgetrennten Caprolactam- und Diaminanteile werden in den Nachkondensator zurückgeleitet.

Die Trennung in der Rückflusskolonne kann bei einer Temperatur von weniger als 120°C erfolgen.

Die Erfindung wird nachfolgend anhand von Ausführungsbeispielen und einer in der Zeichnung dargestellten Ausführungsform der Vorrichtung noch näher erläutert.

Die Zeichnung zeigt in einer schematischen Darstellung die erfindungsgemäße 25 Anordnung der Verfahrensstufen für die kontinuierliche Herstellung von Copolyamid.

Eine Anlage zur Herstellung von Polyamid aus wässrigen AH-Salz ohne Zugabe von Caprolactam, gegebenenfalls noch mit Stabilisatorzusätzen, wie z. B. Propionsäure, unterscheidet sich nur dadurch von der Vorrichtung nach der in dieser Zeichnung dargestellten Ausführungsform, dass kein Laktam dosiert wird, der Vorwärmer außer Betrieb ist und die Möglichkeit besteht, den Druck auch nach der Rückflusskolonne zu regeln.

Ausführungsbeispiel 1:

20

25

30

Bei der in der Zeichnung dargestellten Ausführungsform wird adipinsaures Hexamethylendiamin (AH-Salz) und Laktam zu Copolyamid umgesetzt. Wässriges AH-Salz und Laktam werden über jeweils einen Vorwärmer 1a, 1b in einen Druckreaktor 2 eingeleitet. Gegebenenfalls werden Stabilisatoren und andere Zusätze nach der Vorwärmung eindosiert.

Für ein spezielles Produkt wurden 3100 g/h einer wässrigen AH-Salz-Lösung und 9800 g Caprolactam/h dosiert. Im Schnitt betrug das Gewichtsverhältnis zwischen AH-Salz und Caprolactam 20 %. Die Systemtemtemperatur im Druckreaktor betrug 265 °C

Der Gasraum des Druckreaktors 2 ist über eine Rückflusskolonne 7 und einen Druckregler 10 mit dem Gasraum eines Nachkondensators 5 verbunden.

15 Am Druckregler 10 wurde ein Druck von 10 bar (Ü) eingestellt. Am Kopf des Nachkondensators 5 kurz unterhalb der Produktoberfläche ist ein Heizregister 5.1 eingebaut, welches das Wasseraustreiben unterstützt.

Zur Vergleichmäßigung des Reaktionsablaufes im Druckreaktor 2 ist die Rückflusskolonne 7 vor dem Druckregler 10 förderlich; das in dem Druckreaktor 2 hergestellte niederviskose Polymerisat wird über eine Pumpe 3 niveaugeregelt und über einen Schmelzetrockner 4 in den Nachkondensator 5 eingeleitet. Der Nachkondensator 5 kann auch über einen weiteren Druckregler 11 unter geringem Überdruck bis 2 bar gehalten werden. Dieses ist insbesondere zweckmäßig bei hohem prozentualen Einsatz von AH-Salz im Ausgangsmonomeren ab 80 % und niedriger Ziel-Viskosität, wie für textile Seidenherstellung als Ausgangsmaterial erforderlich.

In dem Schmelzetrocker 4 wird das Vorpolymerisat auf 280° C erwärmt, wobei gleichzeitig das im Überschuß vorhandene Wasser verdampft wird. Dieses Vorpolymerisat wird im Nachkondensator 5 auf Normaldruck entspannt, wobei zur besseren Wasserausgasung das Vorpolymerisat über eine Entgasungsfläche und den unterhalb des Schmelzeniveaus befindlichen Wärmeübertrager 5.1 geführt wird. Das überschüssige Wasser wird druckgeregelt über eine Rückflusskolonne 8 und eine

5

10

15

20

25

Abtauchung 9 aus dem Prozeß abgeführt.

Die Produktverweilzeit in dem Nachkondensator 5 beträgt beispielsweise 5 Stunden. In der Rückflusskolonne 8 erfolgt eine Trennung des Gasgemisches. Das ε-Caprolactam läuft in den Nachkondensator zurück. Das Wasser verläßt den Polymerisationsprozeß.

Zum Austreiben dieses Wassers wird heißer Stickstoff in den Nachkondensator 5 so geleitet, dass aus der PA-Schmelze Wasser gut ausdiffundieren kann. Dieser Stickstoff und das Wasser werden über die Abtauchung 9 aus dem Prozeß abgeführt. Besonders vorteilhaft ist die Aufheizung des Stickstoffs vor Eintritt in den Nachkondensator. Dieses ist in der Abbildung nicht dargestellt.

Es wurde Copolyamid mit einem mittleren Schmelzpunkt von 189 °C und einer Lösungsviskosität, gemessen in 98 %iger Schwefelsäure von 2,7 produziert.

Das Temperaturniveau für die Trennung in der Rückflusskolonne 8 kann gegenüber bekannten Verfahren, bei denen eine zusätzliche Rückflusskolonne an einem ersten Druckreaktor unbedingt erforderlich ist, wesentlich abgesenkt werden, nämlich auf minimal 100°C, wodurch Diaminverluste wesentlich verringert werden.

Der Gesamtextrakt nach dem Nachkondensator 5 betrug 7,8 %. Das Material wurde anschließend extrahiert und getrocknet.

Ausführungsbeispiel 2:

Zur Herstellung von PA66 wurde eine wässrige AH-Salz-Lösung auf > 220 °C im Vorwärmer 1 b vorgewärmt, wobei im Vorwärmer auch Wasser verdampft wurde. Die Systemtemperatur im Druckreaktor 2 betrug 265 °C, die Produktverweilzeit 1 Stunde.

30 Über die Pumpe 3 und die Schmelzetrocknung 4 wurde das Polyamid 66 in den Nachkondensator 5 eingespeist. Die Produktverweilzeit betrug 3 Stunden. Über die Pumpe 6 wurde das Polyamid 66 zum Granulierverfahren dosiert.



Im Druckreaktor 2 wurde ein Druck von 22 bar eingestellt. Wasser und Amin wurden über die Rückflusskolonne 7 und den Druckregler 10 in den Gasraum des Nachkondensators 5 geleitet. Entgast wurde aus dem Nachkondensator 5 über die Rückflusskolonne 8 und den Druckregler 11 in die Abtauchung 9. Am Druckregler 11 wurden 0,3 bar eingestellt. Der Gasraum des Nachkondensators wurde mit Stickstoff inertisiert. Es wurde Polyamid 66 mit einer Viskosität in LV-Einheiten von 2,2 hergestellt.



Patentansprüche:

30

- 1. Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von Copolyamid und Polyamid, dessen Ausgangsmaterial aus adipinsaurem Hexamethylendiamin (AH-Salz) und Wasser sowie im Fall von Copolyamid zusätzlich aus Laktam besteht, mit einer ersten Verfahrensstufe, die unter Druck bei Temperaturen zwischen 180 und 280° C durchgeführt wird, wobei nach dem Durchlauf der ersten Verfahrensstufe das Vorpolymerisat zumindest einer weiteren Verfahrensstufe zugeführt wird, aus der das verdampfte Wasser entfernt und/oder mit Inertgas ausgetrieben wird,
- 10 dadurch gekennzeichnet, dass das in der ersten Verfahrensstufe verdampfende Wasser mit darin enthaltenden Reaktionsbestandteilen in die zumindest eine weitere Verfahrensstufe eingeleitet wird und das Austreiben des Wassers lediglich in der oder den weiteren Verfahrensstufen erfolgt.
- Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das in der ersten Verfahrensstufe verdampfende Wasser mit darin enthaltenden Reaktionsbestandteilen in die zumindest eine weitere Verfahrensstufe eingeleitet wird, aus der das dampfförmige Abprodukt über eine Rückflusskolonne außerhalb der Verfahrensgrenze und/oder in den Gasraum der nächsten Verfahrensstufe geleitet wird.
 - 3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass ein AH-Salzanteil von bis zu 30% bzw. von 80 bis 100% eingesetzt wird.
- 4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Austreiben des Wassers in der Rückflusskolonne bei einer Temperatur am oberen Ende der Rückflusskolonne von unter 120°C erfolgt, und dass in der Rückflusskolonne abgetrennte Caprolactam- und Diaminanteile in die zumindest eine weitere Verfahrensstufe zurückgeleitet werden.
 - 5. Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens nach einem der vorhergehenden Ansprüche, mit einem ersten Druckreaktor (2), dem ein Wärmetauscher (1) vorgeschaltet ist und dem über einen Schmelzetrockner (4)

J

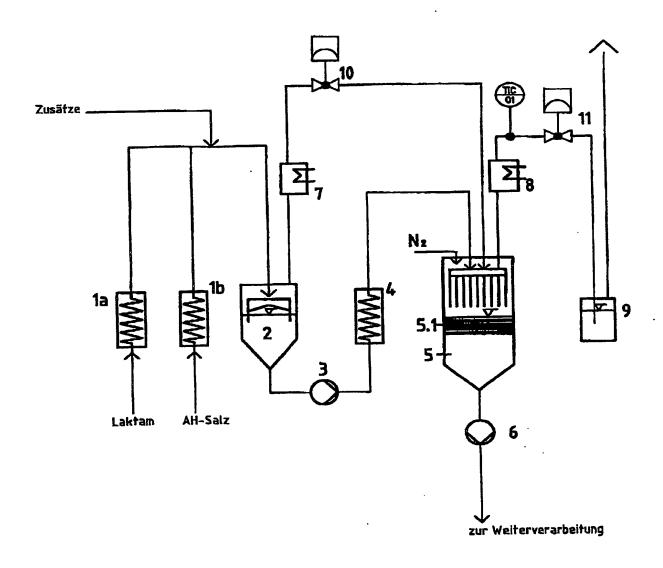
5

10



mindestens ein Nachkondensationsreaktor (5) nachgeschaltet ist, dadurch gekennzeichnet, dass der Gasraum des Druckreaktors (2) unter Druckregelung mit dem Gasraum des Nachkondensators (5) verbunden ist, und dass Wasser aus dem Gasraum des Nachkondensators (5) über eine Rückflusskolonne (8) und eine Abtauchung (9) ausgetrieben wird..

- 6. Vorrichtung nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass in der Rückflusskolonne (8) die abgetrennten Caprolactam- und Diaminanteile in den Nachkondensator (5) zurückgeleitet werden.
- 7. Vorrichtung nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Trennung in der Rückflusskolonne (8) bei einer Temperatur von weniger als 120°C erfolgt.



Intern	Application No
PCT/EP	03/91

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C08G69/04 C08G C08G69/28 C08G69/36 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 C08G Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, WPI Data C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages Relevant to claim No. Category ° 1-7 WO 97 45472 A (POLYMER ENG GMBH ; WILTZER Υ KARLHEINZ (DE); SCHUSTER MATTIAS (DE); E) 4 December 1997 (1997-12-04) page 2, line 6 -page 3, line 23 claims 1-3 1-7 WO 97 21758 A (WILTZER KARLHEINZ ; EBERT Υ BALDUR (DE); LAUSMANN PETER (DE); POLYMER) 19 June 1997 (1997-06-19) page 3, line 26 -page 4, line 14 examples 1-3 claims 1-3 Patent family members are listed in annex. Further documents are listed in the continuation of box C. ° Special categories of cited documents: "T" later document published after the International filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance invention *E* earlier document but published on or after the international "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone filing date document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) document of particular relevance; the claimed Invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such docu-*O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or ments, such combination being obvious to a person skilled other means document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "&" document member of the same patent family Date of mailing of the international search report Date of the actual completion of the international search 23/06/2003 10 June 2003 Authorized officer Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016 Heidenhain, R

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)	Publication date
WO 9745472	A	04-12-1997	DE CN DE WO EP JP US	19621088 A1 1219944 A ,B 59604810 D1 9745472 A1 0902802 A1 2000510892 T 6107449 A	27-11-1997 16-06-1999 27-04-2000 04-12-1997 24-03-1999 22-08-2000 22-08-2000
WO 9721758	A	19-06-1997	DE CN DE WO EP US	19546417 A1 1207746 A ,B 59606677 D1 9721758 A2 0866826 A2 6136947 A	19-06-1997 10-02-1999 03-05-2001 19-06-1997 30-09-1998 24-10-2000

KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES PK 7 C08G69/04 C08G69/28 C08G69/36 Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK B. RECHERCHIERTE GEBIETE Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) IPK 7 C08G Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evil. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal, WPI Data C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN Betr. Anspruch Nr. Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile Kategorie® WO 97 45472 A (POLYMER ENG GMBH ; WILTZER 1-7 Y KARLHEINZ (DE); SCHUSTER MATTIAS (DE); E) 4. Dezember 1997 (1997-12-04) Seite 2, Zeile 6 -Seite 3, Zeile 23 Ansprüche 1-3 1-7 WO 97 21758 A (WILTZER KARLHEINZ ; EBERT Y BALDUR (DE); LAUSMANN PETER (DE); POLYMER) 19. Juni 1997 (1997-06-19) Seite 3, Zeile 26 -Seite 4, Zeile 14 Beispiele 1-3 Ansprüche 1-3 Siehe Anhang Patentfamilie Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu T' Spätere Veröffentlichung, die nach dem Internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen "A" Veröffentlichung, die den aligemeinen Stand der Technik definlert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist Erfindung zugrundellegenden Prinzips oder der ihr zugrundellegenden Theorie angegeben ist "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden Anmeldedatum veröffentlicht worden ist *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft er-scheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist *&* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist Absendedatum des Internationalen Recherchenberichts Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche 23/06/2003 10. Juni 2003 Bevollmächtigter Bediensteter Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentiaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Heidenhain, R Fax: (+31-70) 340-3016

INTERNATIONALER RECHERCHT

International	s Aktenzeichen	
PCT/EP	03/91	

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokumen	t	Datum der Veröffentlichung	,	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9745472	A	04-12-1997	DE CN DE WO EP JP US	19621088 A1 1219944 A ,B 59604810 D1 9745472 A1 0902802 A1 2000510892 T 6107449 A	27-11-1997 16-06-1999 27-04-2000 04-12-1997 24-03-1999 22-08-2000 22-08-2000
WO 9721758	A	19-06-1997	DE CN DE WO EP US	19546417 A1 1207746 A ,B 59606677 D1 9721758 A2 0866826 A2 6136947 A	19-06-1997 10-02-1999 03-05-2001 19-06-1997 30-09-1998 24-10-2000